

Контроль качества при измерении загрязнений мирового океана — 15 лет успешной работы Международной лаборатории радиоактивности моря

Группа аналитиков из разных стран мира работает для общей цели

Л.Мее, В.Ношкин и А. Уолтон

Еще 30 лет назад загрязнение моря не представляло собой проблему, вызывавшую тревогу общественности. Одним из факторов, повлиявших на изменение ситуации, была угроза загрязнения радионуклидами в результате крупномасштабных испытаний ядерных устройств в атмосфере. Действительно, озабоченность распространилась настолько широко, что в 1961 г. был создан уникальный центр под эгидой МАГАТЭ – Международная лаборатория радиоактивности моря (МЛРМ).

В начале 60-х годов общественное внимание было неожиданно привлечено к факту существования многих других форм загрязнения моря вслед за сообщениями мировой прессы о крупных авариях: гибель танкера Тори Каньон (затонувшего у берегов Англии) заставила людей отчетливо осознать суровые последствия нефтяного загрязнения; трагический случай отравления ртутно-метиловой смесью в больших масштабах в Минамате, Япония, продемонстрировал опасность тяжелых металлов; а данные о накоплении ДДТ в биологических тканях и утончении яичной скорлупы у морских и наземных птиц вскоре после публикации книги Речел Карсон *Молчаливая весна* вызвали повышенный страх к хлорированным пестицидам.

Однако три десятилетия назад специалисты-химики не имели в своем распоряжении достаточных методов для количественного анализа веществ, вызывающих загрязнение, и для оценки их воздействия. Одновременно с ростом озабоченности и вызываемой ею необходимостью измерений потенциальных поллютантов моря происходила быстрая адаптация методов из других областей теоретической и прикладной химии, и в научной литературе стало появляться большое число методологических и фактографических публикаций.

Некоторым из первоначально опубликованных наборов данных не хватало последовательности, особенно на базовом уровне. В некоторых случаях периодические модификации аналитических подходов привели к поразительным переменам в наших представлениях о базовых концентрациях: снижению оценок базовой концентрации свинца в морской воде на три порядка за четыре десятилетия; олова на три порядка за два десятилетия и ртути – на один порядок за одно десятилетие. Конечно, все эти изменения в оценках стали следствием возросшей точности анализов, по мере того как постепенно углублялось понимание проблем, связанных с измерением уровней загрязнения в образцах и преодолением методологических помех.

Обеспечение качества данных

Чтобы оценить пространственные и временные тенденции в отношении концентрации загрязнителей, определить критерии (в некоторых случаях законодательным путем) качества прибрежной

Г-н Уолтон – директор Международной лаборатории радиоактивности моря МАГАТЭ (МЛРМ) в Монако; г-н Ношкин – руководитель радиогеохимической лаборатории МЛРМ; г-н Мее – руководитель группы в Лаборатории исследований морской среды МЛРМ.

питьевой воды и интерпретировать результаты исследований биологического воздействия, ощущалась необходимость налаживания взаимосравнения данных с наибольшей на данный момент точностью. Задача гарантирования качества данных не была легкой и выходила за пределы возможностей национальных организаций, особенно в тех случаях, когда дело касалось трансграничных загрязнений. Как единственная лаборатория системы ООН для исследования загрязнений моря, МЛРМ идеально подходила для организации интеркалибровочных работ на мировом уровне.

Первый опыт интеркалибровки, проведенной в МЛРМ немногим более 18 лет назад, был получен в результате измерений радионуклидов в морской флоре и фауне и донных отложениях. Радиоактивность морской среды определяется главным образом наличием радионуклидов, поступивших в нее естественным путем, и поэтому требуется большая точность при анализе, чтобы отделить искусственные радиоактивные полунуклиды и установить их точное количество. В особенности это относится к альфа-излучающим трансурановым элементам, таким как плутоний (239 и 240), присутствие которого может быть полностью скрыто некоторыми изотопами естественного урана, если не провести тщательное химическое разделение.

Лабораториям, которые согласились сотрудничать с МЛРМ, были направлены образцы материалов, высушенные, измельченные и тщательно гомогенизированные. Результаты анализов из каждой лаборатории были сопоставлены и полный набор данных подвергнут статистической оценке. Оценка качества анализа каждой лаборатории (и всей группы) определялась на основе совпадающих значений по каждому параметру и разброса данных вокруг этих значений. В случаях кучности данных (т.е. при консенсусе значений, характеризующем точное измерение конкретного параметра, насколько это было возможно установить на основе наших знаний) материал „удостоверялся” и мог использоваться в качестве эталона для сравнения другими лабораториями при проверке точности и правильности своих аналитических методов.

„Глобальный клуб” аналитиков

С течением лет число постоянных участников опытов взаимной калибровки, начатых МЛРМ, постепенно росло, так что в конце концов образовался „глобальный клуб” аналитиков. Ядерные методы могут применяться для анализов других источников загрязнения моря, в особенности

Организации-участники экспериментов по контролю качества, проводимых Международной лабораторией радиоактивности моря



Почти 100 организаций по всему миру участвуют в интеркалибровочных экспериментах МЛРМ по контролю качества измерений загрязнений моря

следов металлов (например, путем нейтронного активационного анализа), и „клуб“ быстро откликнулся на такую возможность, расширив свою деятельность также и на эти источники. Это дало лабораториям, использующим обычные (неядерные) аналитические методы, уникальный случай сравнить свои данные с теми, которые получены коллегами, обладающими установками для более сложных ядерных методов. Таким образом в конце предыдущего десятилетия МЛРМ прочно утвердилась в качестве центра контроля качества мировых данных по загрязнителям моря. Другие организации системы ООН – в частности, Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) и Межправительственная океанографическая комиссия (МОК) Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры (ЮНЕСКО) – обращались в МЛРМ за помощью в создании программ гарантии качества для анализа органических поллютантов (пестицидов, нефтяных углеводородных соединений и т.д.). В настоящее время в деятельности „глобального клуба“ участвуют почти 100 организаций и свыше 300 участников (см. карту).

Осуществление взаимной калибровки с таким большим количеством участников – далеко не простая задача. Взятие в качестве образцов представителей морской фауны, например, мидий, требует их сбора в количестве свыше полутонны, извлечения содержимого из раковины, высушивания, измельчения и смешивания материала таким образом, чтобы быть в состоянии гарантировать химическую идентичность любых двух образцов массой по полграмма из этой смеси. Жестким и длительным процессом является испытание на гомогенность, которое не считается законченным, пока не будет удостоверена гомогенность 10 образцов уменьшенного размера после 10-кратного анализа каждого из них на наличие следов металлов (с вероятностью до 95 %).

Организация некоторых работ по взаимной калибровке является гораздо более сложной, особенно когда измеряются сверхнизкие уровни следов загрязнения или когда поллютант подвержен большим химическим изменениям во время транспортировки или хранения. Интеркалибровка продуктов распада в морской воде связана с кругосветной рассылкой из Монако 50-литровых контейнеров с водой (наряду с решением проблем взятия таких крупных проб в море). Для интеркалибровки поллютантов, содержащих органотин (высокотоксичный компонент некоторых красителей, используемых для предотвращения обрастания корпуса судна в морской воде), оказалось более экономичным пригласить группу ученых в Монако для проведения совместного взятия проб и приготовления образцов.

Глобальные результаты

Результаты экспериментов по взаимной калибровке позволяют оценить прогресс, достигнутый научным сообществом в области измерений поллютантов, а также выяснить качество работы отдельных лабораторий на общем фоне и используемых аналитических методов с точки зрения возможной систематической ошибки в данных

анализа. Конечно, явно неправильные данные (часто из-за ошибок в расчетах) исключаются из общего набора и классифицируются как „выбракованные“. В таких случаях в соответствующие лаборатории направляется просьба о проведении тщательной проверки своих процедур по анализу и обработке данных.

В результате более 20 000 измерений, проведенных в ходе 33 экспериментов по металлам и органическим поллютантам за последние 10 лет, получены данные по широкому спектру материалов, таких как рыба, водоросли, мидии, устрицы, прибрежные и глубоководные отложения и зоопланктон. Многие из этих материалов получили статус „эталонных образцов, доступных для сравнения“ (с заверенными концентрациями по широкому спектру параметров) в рамках программы Контрольной службы качества анализов при МАГАТЭ (AQCS).

Точность анализов поллютантов в экологических образцах частично зависит от характера анализируемого материала и концентрации объекта анализа (короче говоря, чем ниже концентрация, тем труднее анализировать). Анализ каждого материала, или „матрицы“, как называют его специалисты, связан с особыми трудностями (и химическими помехами). Калибровка приборов в идеальных условиях не обеспечивает попадание на калибровочную кривую результатов, полученных при анализе реального образца. Качество работы прибора должно быть подтверждено путем использования „реальных“ материалов с известным химическим составом. Именно для этого особенно полезно использование для сравнения материалов МАГАТЭ, позволяющих аналитику проверять качество своих данных через регулярные интервалы. В настоящее время некоторые научные журналы настаивают на специальном упоминании об использовании таких справочных материалов, чтобы считать данные заслуживающими опубликования.

Точность данных

Однако, насколько точными являются аналитические данные? Результаты экспериментов на мидиях (анализ на следы металлов и хлорированных углеводородов) и морских водорослях (на содержание плутония) на первый взгляд в какой-то мере вызывает удивление (см. график). Содержание меди, например, поддается достаточно точному измерению (коэффициент вариации, показатель разброса данных составляет обычно 25–35 %). Напротив, содержание арохлора (смесь высокотоксичных хлорированных углеводородов, используемых в электротрансформаторах – PCB) может быть измерено лишь с очень низкой точностью (разброс около 70–85 %). Аналитическая точность измерений радионуклидов, на удивление, высока, особенно с учетом трудности измерения альфа-излучателей, таких как плутоний (239 и 240) при низких концентрациях в окружающей среде. Это, вероятно, свидетельствует о высокой специализации 45 лабораторий, представляющих данные по радионуклидам (сотрудники многих из них прошли подготовку в МЛРМ). С другой стороны, низкая точность данных по пестицидам (например, DDE) и PCB серьезно ограничивает наши возможности по

точной экологической оценке этих критических поллютантов и требует концентрированных международных усилий в будущем.

Региональная деятельность

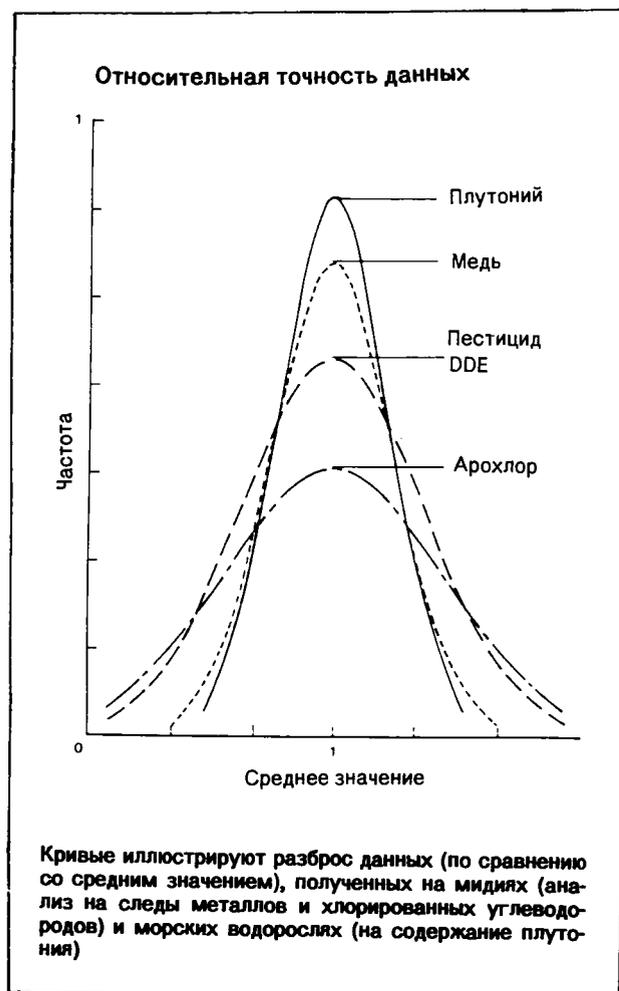
Не вся работа МЛРМ осуществляется в мировом масштабе. С 1983 г. МЛРМ в сотрудничестве с Региональной программой морских исследований ЮНЕП проводит взаимную калибровку по неядерным поллютантам в районах Средиземного моря (MEDPOL), Персидского залива (ROPME), Западной и Центральной Африки (WACAF), Восточно-азиатских морей и, с недавнего времени, в Южной Америке для постоянной комиссии южной части Тихого океана (CPPS). Успеху этой работы в значительной мере способствовало создание в 1986 г. нового подразделения в МЛРМ, получившего название Лаборатории морских экологических исследований (MESL), которая проводит в рамках МЛРМ изучение неядерных поллютантов в сотрудничестве с другими организациями. Сотрудничество этой лаборатории с ЮНЕП и Международной океанографической комиссией (МОК) оказывает всестороннюю поддержку усилиям по повышению качества данных измерений на региональном уровне. Совместно с ЮНЕП, МОК,

Продовольственной и сельскохозяйственной организацией ООН (ФАО), Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) и Всемирной метеорологической организацией (ВМО) лаборатория испытывает и издает в виде многочисленных выпусков „Справочные методы для исследований загрязнений моря”. Эти выпуски содержат набор надежных методов и руководящих положений для взятия проб морской среды, измерения обширного перечня химических и микробиологических поллютантов, оценки биологического воздействия загрязнений и организации программы контроля качества. Лаборатория также принимает участие в международных группах экспертов, предпринимающих усилия по организации рационального использования имеющихся надежных методик и нормативных справочных материалов.

В целях расширения участия

Эксперименты по взаимной калибровке обеспечивают получение информации о качестве данных из лабораторий, которые возвращают наборы данных, но что можно сказать о лабораториях, которые не направляют своих данных или чьи данные числятся в числе „выбракованных”? К сожалению, число поставщиков данных часто составляет около 50 % тех, кто сначала согласился участвовать в данном эксперименте. В оправдание приводится много причин – технического порядка, как, например, отказы оборудования, нехватка персонала и т.д., или эмоционального: боязнь, что лаборатория может быть объявлена не соответствующей „международным стандартам”. Последняя причина не имеет под собой никаких оснований, поскольку вся эта работа носит сугубо конфиденциальный характер.

Недавно с помощью ЮНЕП MESL пыталась заняться проблемой неучастия в рамках программы поддержки региональных исследований. Отобранными для этой цели лабораториями посещаются сотрудниками MESL для оценки стоящих перед ними конкретных проблем. Затем они направляют одного или нескольких сотрудников лаборатории для участия в одном из учебных курсов MESL. Вслед за этим начальным периодом подготовки научный сотрудник MESL в сопровождении инженера-электронщика посещает эту лабораторию с целью участия в рядовой контрольно-измерительной операции (при этом инженер по электронике налаживает их оборудование и дает советы по правильной калибровке и профилактическому ремонту). Что более важно, специалист MESL показывает персоналу лаборатории, как подготовить и провести калибровку внутренних справочных материалов (ВСМ) для будущего контроля качества, а затем после возвращения в Монако поддерживает связь с лабораторией. Контроль качества с использованием внутренних справочных материалов является наиболее эффективным путем обеспечения повседневной точности и аккуратности. Каждое измерение на ВСМ проводится после анализа 10 неизвестных образцов, а результаты заносятся на диаграмму контроля качества. По ней можно на глаз определить неадекватность конкретного измерения (поскольку на диаграмме указаны предупредительные и контрольные пределы). В этом случае даль-



нейший анализ прекращается, до тех пор пока не установлена причина неадекватности. Лаборатории, которые придерживаются этой процедуры, всегда показывают хорошие результаты в интеркалибровочных экспериментах.

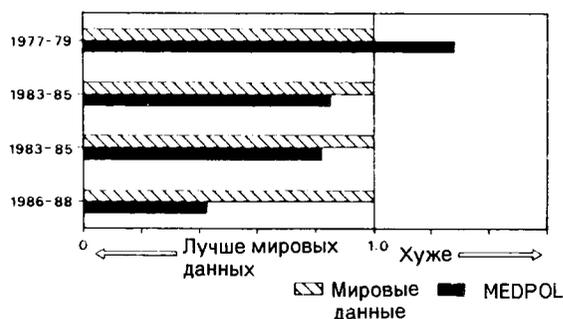
Гарантия контроля качества данных

В течение последних 10 лет МЛРМ, а с недавнего времени MESL, обращали особое внимание на лаборатории в районе Средиземноморья. Результаты взаимной калибровки показывают эффективность программы поддержки обеспечения гарантии качества (см. график).

Первые эксперименты (проведенные до того, как начала осуществляться программа MEDPOL в рамках ЮНЕП) показали, что Средиземноморские лаборатории отстают от среднего мирового уровня. В ходе осуществления программы поддержки происходило разительное улучшение качества измерений. Имея хорошее качество данных, программа экологического контроля Средиземного моря вносит значительный вклад в защиту окружающей среды и развитие региона.

МАГАТЭ в будущем принадлежит важная роль в объединении усилий по обеспечению гарантии качества данных благодаря его уникальному опыту и заслуженному авторитету. В предстоящие годы будет продолжаться ощущаться растущее давление на ресурсы моря по мере роста потребностей в пищевых продуктах, энергии, сырьевых материалах, транспорте и местах отдыха, а также по мере того, как человечество будет продолжать пользоваться океанами как свалкой отходов. Особенно остро экологическое напряжение будет ощущаться в прибрежной зоне. Путем гибкого механизма технической поддержки, приспособленного к реальным проблемам экологии, организации системы ООН предпринимают усилия по обеспечению ученых-маринологов всем необходимым для ответа на эти вызовы во всеоружии, причем не в одиночку, а в составе глобальной группы, объединенной общей целью.

Качество данных на следы металлов (морская биота), интеркалибровка для района Средиземного моря и глобальная (MEDPOL)



Примечание. Объединенный коэффициент вариации (для кадмия, меди, ртути, магния, свинца). Приведено к 1 для мирового масштаба.

Показаны результаты для статистически объединенных коэффициентов вариации (мера точности) для четырех интеркалибровочных экспериментов на гомогенной лиофилированной флоре и фауне, с распределением в мировом масштабе и для одного региона. С 1977 г. произошло резкое улучшение качества данных.

